Über

neue Nitroderivate

des Phenols.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der

Universität Tübingen

vorgelegt

von

August Bantlin

aus Reutlingen.

Tübingen,

Druck von Ludwig Friedrich Fues.

1875.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550015_0131

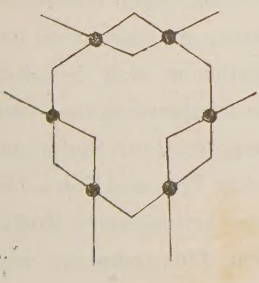
Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Rud. Fittig in Tübingen ausgeführt. Ich kann es nicht unterlassen, meinem hochverehrten Lehrer für den mir in dieser Arbeit, sowie bei meinen hiesigen Studien in so reichem Maasse zu Theil gewordenen Rath und Beistand meinen bleibenden und innigsten Dank auszusprechen.

Alle diejenigen organischen Verbindungen, welche man zur Klasse der „aromatischen“ rechnet, leiten sich von einem Kohlenwasserstoff, dem Benzol $C^6 H^6$ ab.

Die bis jetzt aufgestellten Hypothesen über die Constitution derselben stimmen darin überein, dass sie in ihnen eine gemeinschaftliche Gruppe, aus 6 Kohlenstoffatomen bestehend, annehmen, aus welcher durch Anlagerung anderer Elemente oder Atom-Gruppen sämmtliche aromatische Verbindungen hervorgehen.

Von allen diesen Hypothesen hat sich nur die von Kekulé allgemeine Geltung verschafft, und es lassen sich nach ihr alle Thatsachen in genügender Weise erklären.

Kekulé setzt in allen aromatischen Verbindungen einen gemeinschaftlichen Kern voraus, welcher aus sechs Kohlenstoffatomen besteht und noch sechs freie Verwandtschafts-Einheiten besitzt, die gleichmässig auf die sechs Kohlenstoffatome vertheilt sind. Da der Kohlenstoff vierwerthig ist, so müssen die Kohlenstoffatome in ringförmige Verbindung gebracht, und unter sich abwechselnd einfach und doppelt gebunden gedacht werden, wie diess einfach durch nebenstehende Figur zur Anschauung gebracht werden kann.



Werden in diesem Ringe die sechs freien Affinitäten durch Wasserstoff-Atome ersetzt, so erhält man die einfachste aroma-

tische Verbindung $C^6 H^6$ das Benzol. Von diesem leiten sich nun, durch Ersetzung der Wasserstoffatome, die als gleichwerthig betrachtet werden müssen, die übrigen Verbindungen der aromatischen Reihe in derselben Weise her, wie die Fettkörper vom Sumpfgas.

Sind die Wasserstoffatome durch einwerthige Elemente ersetzt, so hat man die gewöhnlichen Substitutionsprodukte des Benzols.

Mehrwerthige Elemente verbinden sich immer in der Weise mit den Benzol, dass sie nur mit einer ihrer Affinitäten daran gebunden sind, die andern müssen durch weitere Atome oder Atomcomplexe gesättigt sein.

Da alle Wasserstoffatome im Benzol gleichwerthig sind, so muss es einerlei sein, welches von ihnen durch ein einwerthiges Element, oder eine einwerthige Atomgruppe ersetzt wird. An eine Isomerie einfach substituirter Benzole kann also nicht gedacht werden, wenn nicht der eintretende Atomcomplex schon selbst Fälle von Isomerie zulässt.

Dagegen können aus obigem Benzolschema verschiedene isomere Modificationen für Di-, Tri- und Tetra-Derivate hergeleitet werden.

Es ergibt sich daraus, dass wenn 2 Elemente an Stelle von 2 Wasserstoffatomen in das Benzol eintreten, dieselben nicht mehr als 3 relativ verschiedene Stellungen einnehmen können. Sie können an benachbarten, an getrennten und an gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen sich befinden. Bezeichnet man in dem Schema die Kohlenstoffatome fortlaufend mit den Ziffern 1 bis 6, so werden diese Stellungen durch 1—2, 1—3, 1—4 gegeben. Für Tri- und Tetra-Derivate gibt es ebenfalls nur 3 verschiedene isomere Modificationen, Identität der eintretenden Atomcomplexe vor-

ausgesetzt. Penta-Derivate sind endlich wieder nur in einer Modification möglich. Viel zahlreicher sind die Isomerie-Fälle, wenn die eintretenden Gruppen nicht identisch sind.

Jedes Biderivat kann in 3 Modificationen existiren. Demnach lassen sich 3 Reihen von Benzol Bi-Derivaten unterscheiden, so dass bei den Gliedern ein und derselben Reihe die relative Stellung der eingetretenen Gruppen gegeneinander dieselbe ist. Die einer Reihe angehörenden Verbindungen würden also durch Umwandlung der Seitenketten wohl in Verbindungen derselben Reihe, nicht aber in Verbindungen der beiden andern übergeführt werden. Diese drei Reihen werden nun, nach dem Vorschlage von Hrn. Professor Fittig, als Ortho-, Meta- oder Para-Verbindungen bezeichnet, je nachdem dieselben in die Reihe der entsprechenden drei Benzol Di-Carbonsäuren gehören.

Phtalsäure (Ortho) Sch. 182°
Isophtalsäure (Meta) über 300°
Terephtalsäure (Para) sublimirt o. z. Sch.

$$C^6H^4\begin{cases}CO.\ OH.\\CO.\ OH.\end{cases}$$

Wenn im Benzol ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl (OH) ersetzt wird, so entsteht das Phenol $C^6H^5(OH)$. Tritt in diesem an Stelle eines Wasserstoffs des Benzolkerns die Nitro-(NO^2) Gruppe, so erhält man die Mono-Nitro-Phenole $C^6H^4(OH)NO^2$. Von diesen können, nach der oben entwickelten Theorie, drei verschiedene isomere Modificationen existiren. Zwei derselben erhält man direkt aus Phenol durch Einwirkung von Salpetersäure. Die dritte Modification war bis jetzt unbekannt.

Es fehlt zwar nicht an Versuchen zur Darstellung dieser Verbindung, dieselben blieben aber wie wir gleich sehen werden, erfolglos.

Jul. Post [1]) glaubte das dritte Nitrophenol gefunden zu haben und zwar, entstanden aus Phenol, bei der Darstellung der beiden andern neben diesen. Er analysirte das Kalisalz, welches auch für die Formel des Nitrophenols stimmte, dass er aber eine ganz andere Substanz unter Händen hatte, geht schon daraus hervor, dass er den Schmelzpunkt für dieselbe zwischen -7^0 und $+2^0$ angibt, während das dritte Nitrophenol bei 96^0 schmilzt. Weitere Versuche wurden von Richter [2]) gemacht. Er hoffte das dritte Nitrophenol darzustellen durch Zersetzen des schwefelsauren Nitro-Diazo-Benzols mit Wasser, konnte dasselbe aber hiebei nicht erhalten. Ein weiterer Versuch, dasselbe aus dem entsprechenden Nitrobrombenzol mit Kalihydrat zu erhalten, gab gleichfalls kein Resultat. Griess erhielt bei seinen Untersuchungen über die Diazoverbindungen gleichfalls die Mononitrophenole nicht aus den entsprechenden Diazoverbindungen durch Kochen mit Wasser.

Herr Professor Fittig veranlasste mich, diese Versuche zu wiederholen, namentlich auch desshalb, um zu sehen, ob die Zersetzungen der Diazoverbindungen so normal verlaufen, dass man aus ihnen Schlüsse auf die Stellung der Atome in den entstandenen Produkten zu ziehen berechtigt ist. Zugleich schien auch die Umwandlung des Dinitrobenzols in das entsprechende Nitrophenol von grosser Wichtigkeit, da man von vorn herein erwarten durfte, ein neues Nitrophenol zu erhalten.

Ich habe diese Versuche ausgeführt und sie werden den Hauptgegenstand dieser Arbeit bilden. Ich habe gefunden, dass das dritte Nitrophenol aus Dinitrobenzol

1) Vgl. Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1873 p. 400.
2) Vergl. Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 1873. p. 1258.

vermittelst der Griess'schen Reaction wirklich zu erhalten ist[1]).

Die Mononitrophenole.

Ortho- und Para-Nitrophenol.

Wie schon oben erwähnt, entstehen diese beiden Verbindungen gleichzeitig bei gemässigter Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol.

Ihre Darstellung aus Phenol lehrte zuerst Fritssche 1857 gleichzeitig mit Hofmann. Er fand, dass das eine der entstehenden Nitrophenole mit Wasserdämpfen flüchtig ist; in neuerer Zeit ist von Cook und Schmidt ein Verfahren angegeben worden, welches gestattet, diese beiden Substanzen in jeder beliebigen Menge leicht darzustellen.

Man trägt in ein Gemisch von 2 Theilen Salpetersäure (spec. G. 1,34) mit 4 Theilen Wasser nach und nach 1 Theil Phenol ein, trennt nach beendigter Reaction das entstandene dunkle Öl von der darüber stehenden wässrigen braunen Lösung, wäscht es mit kaltem Wasser aus und destillirt es mit viel Wasser im Dampfstrom.

Das Orthonitrophenol geht hiebei mit Wasserdämpfen über, während das Para-Nitrophenol im Kolben zurückbleibt; letzteres kann aus der entstandenen harzigen Masse durch Kochen mit viel Wasser ausgezogen werden.

Orthonitrophenol krystallisirt in langen durchsichtigen schwefelgelben Prismen, die bei 45° schmelzen und bei 214° sieden. Es hat einen angenehmen Geruch,

1) Inzwischen hat Hr. Prof. Fittig diese Bildungsweise auch für die andern Nitrophenole nachgewiesen. Vgl. Ber. der deutsch. chem. Ges. 1874 p. 280.

ist in Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht löslich. Die Lösungen reagiren sauer.

Das Kalisalz. $C^6 H^4 (NO^2) O K + {}^1/_2 H^2O$ krystallisirt mit $^1/_2$ Moleküle Krystallwasser in orangerothen Nadeln und ist in Wasser leicht löslich. Das Silbersalz wird als orangegelber Niederschlag erhalten beim Vermischen einer concentrirten Lösung des Kalisalzes mit einer Lösung von salpetersaurem Silber.

Das nicht flüchtige Para-Nitrophenol wird durch Auskochen des oben erwähnten harzigen Rückstandes mit viel Wasser gewonnen.

Paranitrophenol scheidet sich beim Erkalten einer wässrigen Lösung in langen farblosen Nadeln ab. Aus Alkohol und Äther krystallisirt es in compacten, gut ausgebildeten Krystallen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 114°. Unter Wasser schon bei 48°. Bei höherer Temperatur ist es unzersetzt destillirbar. Das Kalisalz $C^6 H^4 (NO^2) OK + 2 H^2O$ krystallisirt mit 2 molekülen Krystallwasser in goldgelben Krystallkrusten.

Das Silbersalz erhält man als scharlachrothen Niederschlag aus der Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber.

Metanitrophenol.

Entsteht durch Zersetzung von salpetersaurem Nitro-Diazobenzol mit kochendem Wasser. Es wird folgendermassen dargestellt:

Aus Benzol erhält man durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure das bei 86° schmelzende Dinitrobenzol $C^6H^4(NO^2)^2$, dieses wird durch Reduktion mit Schwefelammonium in bei 108° schmelzendes Nitranilin $C^6H^4 (NO^2) NH^2$

verwandelt. Letzteres bildet den eigentlichen Ausgangspunkt für die Darstellung des Metanitrophenols.

Zunächst wird es durch Übergiessen mit mässig concentrirter Salpetersäure in das salpetersaure Salz verwandelt, dieses mit wenig Wasser zum dicken Brei angerührt. Unter beständiger Abkühlung leitet man nun hierein einen kräftigen Strom salpetriger Säure (dargestellt aus $As^2 O^3$ und HNO^3) so lange, bis man eine ganz klare Lösung erhalten hat, setzt zu dieser absoluten Alkohol und Äther zu, bis keine Ausscheidung von salpetersaurem Nitrodiazobenzol $C^6H^4 (NO^2) N = N-NO^3$ mehr stattfindet, und filtrirt die letztere Verbindung rasch ab, zweckmässig an der Filtrirpumpe durch einen in den Hals des Trichters gesteckten Baumwollpfropfen. Nachdem aller Äther und Alkohol abgesogen ist, löst man die Diazoverbindung in Wasser, und giesst die Lösung nach und nach in siedendes Wasser. Es entsteht sofort eine starke Entwicklung von N. Man kocht so lange, bis die Stickstoff-Entwicklung vorüber ist und lässt erkalten. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C^6H^4 (NO^2) N = N - NO^3 + H^2O$$
$$= C^6H^4 (NO^2) OH + 2 N + HNO^3.$$

Nach dem Erkalten hat man eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Metanitrophenol, aus welcher sich ein braunes Harz abgeschieden hat. Verschiedene Versuche, aus diesem Harz eine krystallisirende Verbindung zu erhalten, schlugen fehl, ich beschäftige mich desshalb mit demselben nicht weiter [1]). Von dem Harz wird nun ab-

1) Diese Harzbildung liess sich trotz vielfacher Anstrengungen nicht umgehen. Die besten Resultate erhielt ich immer, wenn ich sehr viel heisses Wasser zur Zersetzung der Diazoverbindung anwandte. Löst man die Diazoverbindung in Eisessig und kocht die mit etwas

filtrirt, und die klare wässrige Lösung portionenweise mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren desselben bleibt ein mehr oder weniger dunkel gefärbtes Öl zurück, aus welchem sich beim Verdunsten über Schwefelsäure das Metanitrophenol in gelben compacten Krystallen abscheidet. Die Ausbeute ist immer eine sehr geringe. Aus 100 Gramm Nitranilin erhielt ich nur 5—6 Gramm reines Nitrophenol. Behufs weiterer Reinigung presst man die Krystalle zwischen Filtrirpapier ab, und krystallisirt aus Wasser um, wobei sich immer zuerst ein unreines Produkt am Boden des Gefässes in Öltropfen abscheidet. Giesst man von diesem ab, und bringt einen Krystall zu der trüben milchigen Lösung, so scheidet sich beim vollständigen Erkalten das Nitrophenol in ziemlich reinem Zustande ab. Durch weiteres Umkrystallisiren wird es ganz rein erhalten.

Aus schwefelsaurem Nitro-Diazobenzol erhält man das Nitrophenol gleichfalls, jedoch weit mehr verunreinigt. Dieser Versuch wurde ausgeführt, weil Richter das Metanitrophenol auf diese Art nicht erhalten konnte.

Das Metanitrophenol schmilzt in reinem Zustande bei 96°, unter Wasser bei viel niedrigerer Temperatur. Aus Alkohol scheidet es sich immer flüssig ab. Es ist leicht löslich in heíssem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Wasser. Es krystallisirt aus Wasser beim langsamen Verdunsten in beinahe farblosen Nadeln oder auch in gelben gut ausgebildeten compacten Krystallen. Aus Benzol in federartigen Kry-

---

Wasser versetzte Lösung, so tritt eine regelmässige Stickstoffentwicklung ein. Von einem Harz ist nichts zu bemerken. Dagegen scheidet sich dieses sofort ab, wenn man nachher mehr Wasser zusetzt. Das Harz ist somit einfach gelöst.

stallen. Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung sehr wenig flüchtig und für sich wahrscheinlich nicht unzersetzt destillirbar. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0,2294 Gr. wurden bei 60° getrocknet und unter Vorlage von metallischem Kupfer mit Kupferoxyd verbrannt. Die Substanz verbrannte leicht und beinahe ohne Abscheidung von Kohle. Es wurden erhalten:

CO^2 = 0,4396
H^2O = 0,0738
oder C = 52,26%
H = 3,57%
die Formel $C^6H^4(NO^2)OH$
verlangt C = 51,80%
H = 3,60%

2) 0,2430 Gr. wurden, bis zu constantem Gewicht getrocknet, mit Kupferoxyd verbrannt. Es wurden erhalten:

CO^2 = 0,4589 Gr.
H^2O = 0,0940
od. C = 51,50%
H = 4,30%

Das Kali-Salz. $C^6H^4(NO^2)OK$. Die Nitrophenole treiben die Kohlensäure aus ihren Salzen aus; man erhält das Kali-Salz des Metanitrophenols wenn man das letztere in Lösung mit kohlensaurem Kali zersetzt. Es krystallisirt aus Wasser in schönen orangefarbigen Nadeln mit 2 Molekülen Krystallwasser, die dasselbe bei 100° verlieren und dabei eine rothe Farbe annehmen. Bei höherer Temperatur verpufft das Salz.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3294 Gr. Kali-Salz über Schwefelsäure getrocknet

verloren bei längerem Erhitzen auf 100° 0,0563 H^2O oder 20,61% des trockenen Salzes; dieses wurde mit Schwefelsäure zersetzt und geglüht. Es wurden erhalten:

SO^4K^2 = 0,1335 Gr.

gleich 21,91% K.

Die Formel C^6H^4 (NO²) OK verlangt 22,03% K und für 2 molekülen Krystallwasser 20,34% H^2O. Das Silber-Salz erhält man als schwer löslichen gelben Niederschlag auf Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silber zu der concentrirten Lösung des Kali-Salzes.

In nachfolgender Tabelle sind die 3 Mononitrophenole mit ihren charakteristischen Eigenschaften und Salzen zur Vergleichung mit einander zusammengestellt.

Die Nitrophenole.

	Ortho. Schmelzpunkt 45.	Meta. Schmelzpunkt 96°.	Para. Schmelzpunkt 114°.
	Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.	Sehr wenig flüchtig mit Wasserdämpfen.	Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.
K Salz	Orangerothe Nadeln krystallisirt mit ½ Molekül Krystallwasser.	Orangefarbige Nadeln mit 2 Molekülen Kystallwasser.	Goldgelbe Krystallkrusten mit 2 Molekülen Krystallwasser.
Ag Salz	Orangegelber Niederschlag.	Gelber Niederschlag.	Scharlachrother Niederschlag.
	Gibt beim weitern Nitriren zwei verschiedene Dinitrophenole. α) Schmelzpunkt 64°. β) Schmelzpunkt 114°.	Gibt beim Nitriren 2 verschiedene Dinitrophenole. γ) schmilzt bei 104°. δ) schmilzt bei 141°.	Gibt nur ein Dinitrophenol bei 114° schmelzend. Identisch mit dem aus Ortho-, Nitrophenol entstehenden β Dinitrophenol.

In ihrem chemischen Verhalten gleichen sich die 3 Nitrophenole vollständig. Alle reagiren sauer und haben sauren Charakter; sie treiben aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus und bilden gut krystallisirte Salze. Concentrirte Salpetersäure wirkt weiter nitrirend auf sie ein. Die dabei entstehenden Di- und Tri-nitro-Produkte siehe unten.

Die Dinitrophenole.

Das α Dinitrophenol ist von Laurent bei seinen Untersuchungen über das Phenol aufgefunden worden. Das Verfahren, welches er dabei anwandte, lieferte jedoch nur geringe Ausbeute. Durch Kolbe wurde dasselbe wesentlich verbessert. Cahours stellte es dar aus Dinitro-Anisol mit Kalihydrat. Ein drittes Verfahren zur Darstellung des α Dinitrophenols wurde von Griess angegeben; es beruht auf Reduction der Pikrinsäure. Die Darstellungsweise der Dinitrophenole nach Laurents Methode ist von Körner in der Richtung abgeändert worden, dass er die Dinitrophenole aus den Mononitrophenolen durch weitere Nitrirung darstellte. Ferner haben Beilstein und Hirzel aus hochsiedendem Steinkohlentheeröl mit Salpetersäure ein Dinitrophenol dargestellt, dessen Schmelzpunkt bei 110° liegt, das aber wahrscheinlich identisch mit β Dinitrophenol ist.

Genauer untersucht wurden die aus den Ortho- und Para-Nitrophenolen entstehenden Dinitrophenole von Hübner und Schneider, welche auch das β Dinitrophenol zuerst aufgefunden haben.

I. Dinitrophenole aus Ortho-Nitrophenol.

Übergiesst man einen Theil Ortho-Nitrophenol mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure (spec. G. 1,37) und er-

wärmt das Gemisch bis zu eintretender Reaction, so entsteht unter starker Erhitzung und unter Entwicklung rother Dämpfe eine dunkle Flüssigkeit, welche sich bald in zwei Schichten theilt, von denen die eine aus einem dicken Öle, die andere darüberstehende aus überschüssiger Salpetersäure besteht. Kühlt man etwas mehr ab, oder lässt man die Mischung längere Zeit ruhig stehen, so erstarrt die untere Schicht zu einer rothbraunen krystallinischen Masse. Diese wird mit ganz kaltem Wasser ausgewaschen und das Gemenge mit viel Wasser übergossen der Destillation unterworfen, bis im Rückstand kein Geruch von Nitrophenol mehr zu bemerken ist. Im Rückstand befindet sich α und β Dinitrophenol, sowie etwas Pikrinsäure. Beide Dinitrophenole sind mit Wasserdämpfen etwas flüchtig, aber in verschiedenem Grade; das α Dinitrophenol ist flüchtiger als die β Verbindung. Man kann also durch fortgesetzte Destillation ein von α Dinitro-freies β Dinitrophenol erhalten; doch ist dieses Trennungs-Verfahren nicht zweckmässig. Die Trennung der beiden Dinitrophenole wird praktisch folgendermassen bewerkstelligt: das im Rückstand nach Beseitigung des Nitrophenols befindliche Gemenge wird mit überschüssigem kohlensaurem Baryt gekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich zuerst das β Salz ab; dieses wird abfiltrirt, und mehrmals umkrystallisirt, wobei immer im Filtrat das α Dinitrophenol Baryum enthalten ist.

Noch leichter ist die Trennung, wenn man das Verhalten der beiden Salze gegen 90%igen heissen Alkohol benützt, hierin ist das β Salz nur spurenweise, das α Salz aber ziemlich leicht löslich. Die Trennung ist hiebei eine fast quantitative. Versetzt man die kochende Lösung der Ba-Salze mit verdünnter Salzsäure, so erhält man die freien Dinitrophenole.

Das α Dinitrophenol ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich und krystallisirt daraus in rechtwinkligen gelblich weissen Tafeln. In Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol ist es beim Erwärmen leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 113—114°. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtiger als β Dinitrophenol.

Die Salze des α Dinitrophenols zeichnen sich besonders dadurch aus, dass sie die Fähigkeit haben, mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen zu krystallisiren. Sie unterscheiden sich dadurch wesentlich von den Salzen des β Dinitrophenols. Das Baryumsalz existirt in drei verschiedenen Krystallformen, welche auf dem verschiedenen Krystallwassergehalt beruhen.

a) $[C^6H^3 (NO^2)^2 O]^2 Ba + 7 H^2O$ lange goldgelbe prismatische Nadeln, sie verlieren schon beim liegen über Schwefelsäure theilweise ihr Krystallwasser, schnell bei 160—180°.

b) $[C^6H^3 (NO^2)^2 O]^2 Ba + 6 H^2O$ feine hellgelbe Nadeln, welche leicht in das nächstfolgende Salz übergehen.

c) $[C^6H^3 (NO^2)^2 O]^2 Ba + 5 H^2O$ orangerothe Prismen von prachtvollem Farbenglanz. Das Kalisalz krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser in dunkelgelben, und mit $^1/_2$ Molekül Krystallwasser in hellgelben Prismen.

β Dinitrophenol.

Zersetzt man die gesättigte heisse Lösung des β Baryum-Salzes mit verdünnter Salzsäure, so fällt das β Dinitrophenol theils in Öltropfen, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren, theils in feinen Nädelchen aus. Aus Chloroform und Benzol krystallisirt es in langen derben Nadeln. In kochendem Wasser ist β Dinitrophenol schwerer

löslich als die α Verbindung in kaltem leichter. In Chloroform, Benzol und Äther ist es leicht löslich. Aus der heissen gesättigten wässrigen Lösung scheidet es sich zuerst als Öl ab, bei weiterem Erkalten in Krystallen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 63—64°. Bei vorsichtigem Erhitzen ist β Dinitrophenol ohne Zersetzung flüchtig. Es bildet eine Reihe sehr schön krystallisirender Salze; diese krystallisiren theils wasserfrei, theils in nur einem ganz bestimmten Verhältniss mit Krystall-Wasser.

Das Baryum-Salz krystallisirt mit einem Molekül Krystall-Wasser in bräunlichen Nadeln, und ist im Wasser schwer, in heissem Alkohol beinahe gar nicht löslich.

Das Kalisalz, ohne Krystall-Wasser, bildet platte, rothe, glänzende Nadeln mit schönem Farbenspiel; in Wasser ist es ziemlich gleich löslich wie das α Salz. Alle anderen Salze dieser Verbindung krystallisiren schön.

II. Dinitrophenole aus Metanitrophenol.

Aus Metanitrophenol entstehen 2 isomere (γ und δ) Dinitrophenole, zu deren Darstellung ich die von Hübner und Schneider angegebenen Vorschriften für Orthonitrophenol benützte, mit dem Unterschiede jedoch, dass ich immer nur mit sehr kleinen Mengen arbeiten musste, während die beiden andern Nitrophenole leicht in grösseren Mengen darzustellen sind. Die Reindarstellung des Metanitrophenols ist sehr zeitraubend und liefert nur eine geringe Ausbeute. Ungefähr 5 Gramm Metanitrophenol wurden mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure (spec. G. 1,37) übergossen. In der Kälte verändert sich das Gemisch nicht. Erwärmt man aber gelinde, so tritt heftige Reaction ein,

welche sich sofort durch die ganze Masse verbreitet. Man macht diesen Versuch am besten in einem hohen Becherglase, welches gut bedeckt ist. Unter starkem Aufschäumen und Erhitzung entwickeln sich eine grosse Menge rother Dämpfe. Man kühlt während des Verlaufs der Reaction im Wasserbade ab, da sonst die heisse concentrirte Salpetersäure weiter nitrirend auf die entstehenden Dinitrophenole einwirkt. Nach beendigter Reaction kühlt man unter 0^0 ab, bis das unter der überschüssigen Salpetersäure befindliche Öl zu einer dunkelgelben Masse erstarrt ist. Diese wird mit ganz kaltem Wasser ausgewaschen, und in einem Kolben mit ziemlich viel Wasser der Destillation unterworfen. Das entstandene γ Dinitrophenol destillirt jetzt mit den Wasserdämpfen über. Man fährt so lange fort mit immer neuen Mengen Wasser zu destilliren, bis sich keine Nädelchen von γ Dinitrophenol mehr in der Kühlröhre abscheiden. Im Rückstand befindet sich das δ Dinitrophenol zugleich mit einer braunen Masse, welche sich beim Erkalten der Lösung zusammen am Boden des Gefässes als dunkles Öl abscheiden.

γ Dinitrophenol.

Die Reindarstellung dieser Substanz gelingt sehr leicht. Man hat einfach die bei der Destillation mit Wasserdämpfen in der Kühlröhre sich abscheidenden Krystallnädelchen abzufiltriren, und wenn nöthig aus Wasser oder Alkohol nochmals umzukrystallisiren. Im Destillat ist übrigens noch eine ziemliche Menge Dinitrophenol gelöst und kann daraus durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden. Das so erhaltene Dinitrophenol ist übrigens unreiner, und muss aus Wasser umkrystallisirt oder besser nochmals mit wenig

Wasser der Destillation unterworfen werden, wobei es leicht und rein übergeht.

Aus Wasser krystallisirt erhält man es in gelben Nadeln ebenso aus Alkohol. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem leicht löslich. In Äther sehr leicht, in Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Aus heisser wässriger und alkoholischer Lösung scheidet es sich nie als Öl ab; es ist diess ein wesentlicher Unterschied von dem daneben entstehenden δ Dinitrophenol, das sehr grosse Neigung hat, flüssig zu bleiben. Der Schmelzpunkt des γ Dinitrophenols liegt bei 104°. Mit Wasserdämpfen ist es sehr leicht flüchtig.

Die Analyse des bei 100° getrocknete Dinitrophenols, ausgeführt durch Verbrennen mit Kupferoxyd unter Vorlage von metallischem Kupfer ergab folgende Resultate:

0,2215 Gr. Dinitrophenol ergaben:

$H^2O = 0{,}0501$
$CO^2 = 0{,}3170$

daraus berechnet

$H = 2{,}51\%$
$C = 39{,}03\%$

die Formel $C^6H^3 (NO^2)^2 OH$
verlangt $H = 2{,}18\%$
$C = 39{,}13\%$.

Das Kalisalz erhält man auf Zusatz von kohlensaurem Kali zu einer heissen Lösung des γ Dinitrophenols. Es krystallisirt in rothen Krystallen und ist leicht löslich in Wasser.

Das Baryumsalz wird wie das Kalialz erhalten und setzt sich aus der heissen concentrirten wässrigen Lösung

am Boden des Gefässes in rothen körnig-krystallinischen Massen ab. Es enthält kein Krystallwasser und hat die Formel: $C^6H^3 (NO^2)^2 O]^2 Ba$.

Das Silbersalz wird als dunkelrother Niederschlag aus der Kalisalz-Lösung durch $Ag NO^3$ ausgefällt.

δ Dinitrophenol.

Nachdem das γ Dinitrophenol vollständig mit Wasserdämpfen überdestillirt war, blieb in dem Destillirkolben eine dunkelgelbe Flüssigkeit zurück, welche sich beim Erkalten trübte, und aus der sich allmählig ein dunkelbraunes Öl abschied. Die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft, hinterliess ein braunes Öl, das nach und nach vollkommen erstarrte. Ich suchte hieraus durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln eine krystallisirende Verbindung zu erhalten. Ein Theil wurde in Alkohol gelöst; aber beim Verdunsten desselben schied sich immer wieder das dunkle Öl ab. Mit Äther gieng es ebenso. Benzol löst nur einen Theil des Rückstandes auf; beim Kochen damit bleibt eine schwarze, klebrige Masse zurück, und aus der davon abgegossenen Lösung scheiden sich beim Erkalten ziemlich hellgelbe Krystalle aus. Diese wurden gesammelt und aus Benzol umzukrystallisiren versucht. Aber es zeigte sich, dass sie auf diese Art nicht reiner zu erhalten waren. Ein Theil des Harzes scheint sich immer wieder damit aufzulösen und beim Erkalten mit den Krystallen sich auszuscheiden. Durch Abpressen dieser Krystalle und oftmaliges Umkrystallisiren aus Wasser kann man schliesslich eine kleine Portion reines Dinitrophenol erhalten. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man die rohe Masse mit kohlensaurem Kali zersetzt und das entstandene

Kalisalz umkrystallisirt. Letzteres ist jedoch wieder ausserordentlich leicht löslich in Wasser, so dass das Umkrystallisiren ebenfalls grosse Schwierigkeiten hat. Etwas schwerer löslich ist das Kalisalz in absolutem Alkohol. Es krystallisirt jedoch schöner aus reinem Wasser. Durch Zersetzen des oft umkrystallisirten Kalisalzes mit Salzsäure erhält man das δ Dinitrophenol in reinem Zustande.

In reinem Zustande schmilzt es bei 141°. Aus heiss gesättigter Lösung fällt es immer als schwach gelb gefärbtes Öl aus, welches aber bald zu einer weissen Masse erstarrt, an welche dann farblose lange Krystall-Nädelchen anschiessen. Lässt man die gesättigte wässrige Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so scheiden sich in der Flüssigkeit kleine weisse seideglänzende Krystalle ab, die gleichfalls den Schmelzpunkt 141° haben. Ist die Verbindung nicht absolut trocken, oder nur ganz wenig verunreinigt, so liegt der Schmelzpunkt derselben sofort ziemlich viel niedriger, was auch damit übereinstimmt, dass die Verbindung so grosse Neigung hat, unter Wasser flüssig zu bleiben. In Alkohol und Äther ist sie sehr leicht, in Benzol schwer löslich. Mit Wasserdämpfen ist sie gar nicht flüchtig, wenigstens habe ich bei der Darstellung des γ Dinitrophenols nie eine Spur davon im ätherischen Auszug des Destillats erkennen können.

Das Kalisalz das δ Dinitrophenols ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in hellrothen Nadeln. Dasselbe Verhalten zeigt es gegen Alkohol. Die Analyse desselben ergab:

Bei 100° getrocknetes Kalisalz wurde mit Schwefelsäure zersetzt und das K als K^2SO^4 bestimmt. Dabei lieferten: 0,3134 Gr. Kalisalz 0,1216 K^2SO^4, was einem %

Gehalt von 17,40 K ergibt. Die Formel $C^6 H^3 (NO^2)^2 OK$ verlangt 17,57 % K.

Das Baryumsalz ist von etwas dunklerer Farbe als das γ-Salz und gleicht demselben sonst vollständig. Die Analyse ergab:

0,1549 Gr. Ba Salz lieferten 0,0714 $BaSO^4$, was einen % Gehalt von 26,73 Ba ergibt. Die Formel $[C^6 H^3 (NO^2)^2 O)^2 Ba$ verlangt 27,24 % Ba.

Ob aus Metanitrophenol neben γ und δ noch ein drittes Dinitrophenol entsteht, kann wenigstens mit absoluter Sicherheit bis jetzt noch nicht entschieden werden; es erscheint mir höchst unwahrscheinlich, dass diess der Fall ist. Da es sehr schwierig ist, die δ Verbindung rein zu erhalten, und von der anhaftenden Verunreinigung zu trennen, so konnte besonders beim Arbeiten mit so kleinen Mengen an eine weitere Untersuchung dieser Verunreinigung nicht gedacht werden.

III. Dinitrophenol aus Para-Nitrophenol.

Behandelt man das Para-Nitrophenol in gleicher Weise mit Salpetersäure wie die Ortho-Verbindung, so erhält man daraus, bei weit weniger heftiger Reaction, nur ein Dinitrophenol, welches identisch mit dem aus Ortho-Nitrophenol entstehenden bei 114° schmelzenden ist.

Von den sechs theoretisch möglichen Dinitrophenolen sind also jetzt vier bekannt. In nachstehender Tabelle sind dieselben, nach dem Schmelzpunkt geordnet, zusammengestellt.

Die 4 Dinitrophenole.

Schmelzpunkt.	β 63—64.	γ 104°.	α 113—114.	δ 141.
Mit Wasserdämpfen.	Ziemlich schwer flüchtig.	Leicht flüchtig.	Leichter als β flüchtig.	Nicht flüchtig.
	Schmilzt unter Wasser.	Schmilzt nicht unter Wasser.	Schmilzt nicht unter Wasser.	Schmilzt unter Wasser.
K Salz.	Rothe Nadeln mit schönem Trichroïsmus.	Dunkelrothe Nadeln.	a) Mit 1 mol. H^2O dunkelgelbe Prismen. b) Mit $^1/_2$ mol. H^2O hellgelbe Nadeln.	Wie γ.
Ba Salz.	In Alkohol und Wasser schwer löslich.	γ, α und δ sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Lösungen aller Dinitrophenole reagiren sauer.		

α und β Dinitrophenol geben beim Behandeln mit Salpetersäure dasselbe Trinitrophenol, die Pikrinsäure.

γ und δ Dinitrophenol geben bei gleicher Behandlung ein damit isomeres Trinitrophenol, die Isopikrinsäure dieselben Verbindungen entstehen auch direkt aus den Mononitrophenolen und zwar Pikrinsäure aus Ortho- und Para-, Isopikrinsäure aus Metanitrophenol.

Trinitrophenole.

1) Pikrinsäure $C^6 H^2 (NO^2)^3 OH$.

Diese Säure ist schon sehr lange bekannt, sie ist ein Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf die verschiedensten organischen Stoffe. Ihre Zusammensetzung wurde zuerst von Dumas festgestellt. Laurent stellte sie 1842 aus Phenol dar und zeigte, dass sie als dessen Trinitrosubstitutionsprodukt aufzufassen ist.

Sie bildet sich bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol und viele seiner Derivate; so wird sie im Grossen dargestellt und als gelber Farbstoff in den Handel gebracht. Sie krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in blassgelben glänzenden Blättchen. Aus Äther in grossen gelben Säulen. Die ganz reine Säure ist farblos, färbt sich jedoch am Lichte gelb. Die Lösungen sind stark gelb gefärbt und färben organische Stoffe schön gelb. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 122,5°; bei vorsichtigem Erhitzen ist sie sublimirbar, bei raschem Erhitzen verpufft sie. In kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Noch leichter in Alkohol. Mit Basen gibt sie gut krystallisirende Salze, welche beim Erhitzen, einige schon beim Stoss, heftig explodiren. Sie verbindet sich auch mit Kohlenwasserstoffen zu krystallisirenden Verbindungen.

Das Kalisalz $C^6 H^2 (NO^2)^3 OK$ wird erhalten durch Neutralisiren von Pikrinsäure mit kohlensaurem Kali, entsteht auch schon auf Zusatz von Chlorkalium Lösung zu der concentrirten Lösung von Pikrinsäure. Es ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und

krystallisirt daraus beim Erkalten in gelben Nadeln. Beim Erhitzen färbt es sich zuerst roth, dann verpufft es heftig.

Pikrinsaurer Baryt $[C^6H^2 (NO^2)^3 O]^2 Ba$ krystallisirt mit fünf Mol. H^2O in gelben, in Wasser sehr leicht löslichen Prismen. Das Silbersalz in gelben seideglänzenden Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

2) Isopikrinsäure.

Entsteht aus γ und δ Dinitrophenol, sowie auch aus Metanitrophenol direkt durch Erhitzen mit sehr concentrirter Salpetersäure. Die Reaktion geht ziemlich glatt vor sich, jedoch tritt die Einwirkung auf die Dinitrophenole erst beim Erhitzen ein. Aus der concentrirten Lösung in Salpetersäure krystallisirt die Säure beim Erkalten in schönen gelben Nadeln aus; durch Umkrystallisiren aus Wasser wird sie gereinigt. Sie ist in reinem Zustand farblos. Die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt. In heissem Wasser, Alkohol und Äther ist sie leicht löslich, in kaltem Wasser schwer. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 174°. Um die Löslichkeit in Wasser festzustellen, wurde eine Portion reiner Isopikrinsäure in Wasser gelöst. Die aus der gesättigten Lösung abgeschiedenen Krystalle wurden durch ein trockenes Filter abfiltrirt, die Temperatur bestimmt und die gewogene Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft.

6,0941 Gr. Lösung von 18° C. hinterliessen einen Rückstand von 0,0451 Gr. Isopikrinsäure in 100 Theilen Lösung von 18° sind also 0,74 Gr. gelöst.

Die Elementaranalyse mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer ergab:

Angewandte Substanz = 0,2122.
Erhalten . . . CO^2 = 0,2425.
H^2O = 0,0280.
gibt . . . . . C = 31,17%.
H = 1,47%.

Die Formel $C^6H^2(NO^2)^3OH$ verlangt:

C = 31,44%
H = 1,31%

Die Isopikrinsäure gibt mit kohlensauren Salzen durch Wechselzersetzung Salze, die den pikrinsauren in ihrem Äusseren vollkommen gleichen, deren Zusammensetzung aber bedeutend abweicht, von den ersteren.

Leider ist es mir nicht gelungen, eine Formel aufzufinden, für welche die bei der Analyse aufgefundenen Werthe passen. Ich werde diese Salze später einer genaueren Untersuchung unterwerfen; erfolgreich kann diess jedenfalls nur geschehen, wenn man mit grösseren Mengen arbeitet, als ich sie noch in Händen hatte. Ich werde mich hier darauf beschränken, in Nachstehendem diese Salze kurz zu beschreiben und meine Analysen anzuführen.

Das Kalisalz erhält man in schönen orangefarbigen Nadeln auf Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Kali zu einer heissen concentrirten Lösung von Isopikrinsäure. Beim Erkalten krystallisirt das Salz aus. Man erhält es auch, wie das pikrinsaure Salz, auf Zusatz einer Chlorkalium-Lösung zur Lösung von Isopikrinsäure in kleinen

gelben Nädelchen. Es ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol. Aus der kalten Lösung fällt desshalb auf Zusatz von Alkohol das Kalisalz beinahe ganz aus. Es enthält kein Krystallwasser. Beim Erhitzen auf dem Platinblech wird es zuerst roth und verpufft dann mit starkem Knall. Die Analysen ergaben: Aus

0,1725 Kalisalz erhielt ich

0,0894 $K^2 SO^4$ also

23,29% K während die Formel für Pikrinsäure nur 14,64% verlangt.

Eine zweite Analyse ergab: 0,1530 Kalisalz — 0,0785 K^2SO^4 also 23,04% K.

Durch Salzsäure wird das Salz zersetzt und es scheidet sich daraus eine Verbindung ab, die gleichfalls bei 174° schmilzt und ganz so aussieht, wie Isopikrinsäure. Eine Analyse mit Kupferoxyd, die ich davon machen wollte, misslang weil die Verbindung, kaum halb verbrannt, in der Röhre explodirte. Zu einer weiteren Analyse hatte ich nicht genug Substanz.

Das Ba Salz, erhalten wie das Kali-Salz, krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in gelben zu compakten Massen vereinigten Nadeln, schöner aus alkoholischer Lösung in feinen goldgelben seideglänzenden Nadeln. Sehr explosiv. Die Analyse ergab:

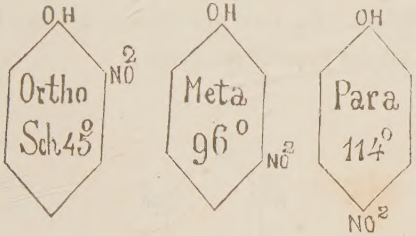
Ba Salz = 0,1337 daraus erhalten Ba SO^4 = 0,0780 woraus berechnet Ba = 34,30%.

Die Formel für pikrinsauren Baryt verlangt 23,11%.

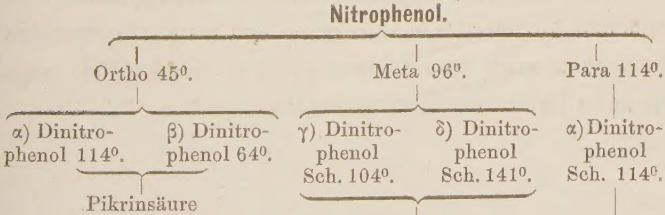
Das Silbersalz erhält man als gelben schwer löslichen Niederschlag auf Zusatz von Ag NO^3 zur warmen Lösung des Kalisalzes und der Isopikrinsäure. Beim Kochen der

wässrigen Lösung zersetzt es sich unter Abscheidung von metallischem Silber.

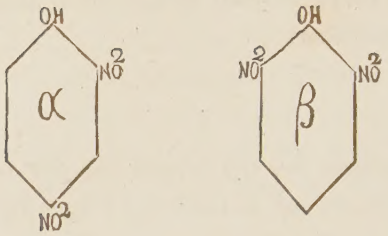
Die Stellung der OH Gruppe zur NO^2 Gruppe in den Nitrophenolen ist erst im Laufe des letzten Jahres endgültig entschieden worden, sie ist:



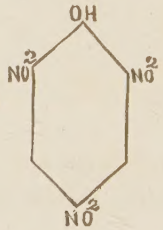
In nachfolgendem Schema sind die Di- und Trinitrophenole zusammengestellt, wie sie aus den Mononitrophenolen entstehen.



Da das α Dinitrophenol aus Ortho- und Paranitrophenol entsteht, so ist seine Constitution natürlich



Die Constitution des β Dinitrophenols ist die aus obiger Figur ersichtlich. Da nun aus diesen beiden Pikrinsäure entsteht, so ist die Formel für diese:



Über die Constitution der aus Metanitrophenol entstehende Nitroprodukte kann nach den bis jetzt gemachten Versuchen noch kein Schluss gezogen werden, sie muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

In der Reihe der doppelsubstituirten Benzole ist durch diese Arbeit wieder ein wichtiges weiteres Glied eingefügt worden; ich werde zum Schlusse hier noch einige wichtige Glieder dieser Reihen, wie sie als Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen zusammengehören, folgen lassen.

Ortho.	Meta.	Para.
Nitrochlorbenzol $C^6H^4(NO^2)Cl$.		
Bei gewöhnl. Temperatur flüssig.	Schmelzpunkt 46°.	Sch. 85°
Nitroanilin $C^6H^4(NH^2)NO^2$.		
Sch. 66°	Sch. 108°.	Sch. 146°.
Nitrophenol $C^6H^4(NO^2)OH$.		
Sch. 45°.	Sch. 96°.	Sch. 114°.
Dioxybenzol $C^6H^4(OH)^2$.		
Brenzkatechin.	Resorcin.	Hydrochinon.
Sch. 102.	Sch. 110.	Sch. 172,5°.
Phtalsäure $C^6H^4(COOH)^2$.		
Phtalsäure.	Isophtalsäure.	Terephtalsäure.